

15

Composite oxide catalyst and method for production thereof**Publication number:** CN1697696**Publication date:** 2005-11-16**Inventor:** ISAO ABE YOSHIMUNE TESHIGAHARA (JP)**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP (JP)**Classification:**

- international: *B01J23/00; B01J23/885; B01J23/887; B01J23/888; B01J27/228; B01J35/10; C07C51/235; C07C51/25; C07C57/055; B01J27/224; B01J23/00; B01J23/76; B01J35/00; C07C51/16; C07C57/00; B01J27/20; (IPC1-7): B01J23/885*

- European: *B01J23/00B; B01J23/887K; B01J23/888M; B01J35/10; C07C51/25B*

Application number: CN20048000378 20040930**Priority number(s):** JP20040151954 20040521**Also published as:**

WO2005113139 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for CN1697696

Abstract of corresponding document: **WO2005113139**

A composite oxide catalyst for use in the production of an unsaturated fatty acid by the gas phase catalytic oxidation of a corresponding unsaturated aldehyde by a gas containing molecular oxygen, characterized in that it is represented by the following formula (I): $\text{Mo}_{12}\text{VaNbCucXdSieCfOg}$ (I) [wherein X represents at least one element selected from the group consisting of V and Sb], and has a specific surface area of 0.5 to 10 m^2/g , a pore volume of 0.1 to 0.9 cc/g and a pore diameter distribution wherein the pore volume of the pores having a pore diameter of 0.1 μm or more and less than 1 μm accounts for 10 % or more of the total pore volume, the pore volume of the pores having a pore diameter of 1 μm or more and less than 10 μm accounts for 30 % or more of the total pore volume, the pore volume of the pores having a pore diameter of less than 0.1 μm accounts for 20 % or less of the total pore volume and the pore volume of the pores having a pore diameter of 10 μm or more accounts for 10 % or less of the total pore volume.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/885

B01J 23/889

C07C 45/35

C07C 47/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480000378.6

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1697696A

[22] 申请日 2004.9.30

[21] 申请号 200480000378.6

[30] 优先权

[32] 2004.5.21 [33] JP [31] 151954/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/014387 2004.9.30

[87] 国际公布

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.20

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 阿部佳宗 勅使河原力

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 复合氧化物催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供利用含分子态氧气体使不饱和醛进行气相催化氧化、长时间稳定且高收率制备相应不饱和羧酸用的复合氧化物催化剂的制备法。是利用含分子态氧气体使不饱和醛进行气相催化氧化制备相应的不饱和脂肪酸时使用的复合氧化物催化剂，用下式(1)： $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Nb}_b\text{Cu}_c\text{X}_d\text{Si}_e\text{C}_f\text{O}_g$ (式中，各成分及变数有以下含义。X表示选自W及Sb中的至少一种元素。a、b、c、d、e、f及g表示各元素的原子比，相对于钼原子12，满足 $0 < a \leq 12$ 、 $0 < b \leq 12$ 、 $0 < c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 1000$ 、 $0 < f \leq 1000$ ，g是式(1)的前述各成分的氧化度确定的数)表示，且比表面积是 $0.5 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，细孔容积是 $0.1 \sim 0.9\text{cc/g}$ ，具有细孔直径 $0.1 \sim$ 未满足 $1\mu\text{m}$ 的细孔所占细孔容积是总细孔容积的10%或10%以上，细孔直径 $1 \sim$ 未满足 $10\mu\text{m}$ 的细孔所占细孔容积是总细孔容积的30%或30%以上，细孔直径未满足 $0.1\mu\text{m}$

细孔所占的细孔容积是总细孔容积的20%或20%以下，此外细孔直径 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以上细孔所占的细孔容积是总细孔容积的10%或10%以下的细孔分布。

1. 一种复合氧化物催化剂, 该催化剂是在利用含有分子态氧的气体使不饱和醛进行气相催化氧化制备相应的不饱和脂肪酸时使用的复合氧化物
- 5 催化剂, 其特征在于, 用下式(1)表示的, 且比表面积是 $0.5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$, 细孔容积是 $0.1 \sim 0.9 \text{ cc/g}$, 细孔直径是 $0.1 \sim$ 未滿 $1 \mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 10% 或 10% 以上, 细孔直径是 $1 \sim$ 未滿 $10 \mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 30% 或 30% 以上, 细孔直径未滿 $0.1 \mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 20% 或 20% 以下, 此外细孔直径是 10
- 10 μm 或 $10 \mu\text{m}$ 以上的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 10% 或 10% 以下的细孔经分布,



- (式中, 各成分及变数有以下的意义, X 表示选自 W 及 Sb 中的至少一种元素, a、b、c、d、e、f 及 g 表示各元素的原子比、满足 $0 < a \leq 12$ 、 $0 < b \leq 12$ 、 $0 < c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 1000$ 、 $0 < f \leq 1000$ 、g 是由式(1)的前述各成分的氧化度确定的数)。
- 15

2. 权利要求 1 所述的复合氧化物催化剂, 其中前述催化剂是圆柱状或环状的成型催化剂。

3. 权利要求 1 或 2 所述的复合氧化物催化剂的制备方法, 其特征在于,
- 20 作为前述催化剂所含有的 Si 及 C 的供给源化合物, 使用粒径不同的 2 种或 2 种以上的碳化硅粉末, 并使该碳化硅粉末与催化剂所含的其他元素的供给源化合物在水性介质体系中一体化, 再将所得一体化物的水溶液或分散液进行干燥制成粉末, 将该粉末进行焙烧。

4. 权利要求 3 所述的复合氧化物催化剂的制备方法, 其中前述粒径不同的 2 种或 2 种以上的碳化硅粉末是平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 或 $5 \mu\text{m}$ 以上的碳化硅粉末和平均粒径未滿 $5 \mu\text{m}$ 的碳化硅粉末。
- 25

5. 权利要求 3 或 4 所述的复合氧化物催化剂的制备方法, 其中在对前述粉末进行焙烧之前进行挤出或压片成型, 对成型物进行焙烧。

6. 在权利要求 1 或 2 所述的复合氧化物催化剂的存在下, 利用含有分子态氧的气体使丙烯醛进行气相催化氧化制备相应的丙烯酸的方法。
- 30

7. 在权利要求 3~5 中任一项所述的制备方法制得的复合氧化物催化

剂的存在下，利用含有分子态氧的气体使丙烯醛进行气相催化氧化制备相应的丙烯酸的方法。

复合氧化物催化剂及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及利用含有分子态氧的气体使不饱和醛进行气相催化氧化、长期稳定且高收率地制备相应不饱和羧酸用的复合氧化物催化剂及其制备方法。

10 背景技术

过去关于利用分子态氧使丙烯醛、甲基丙烯醛等不饱和醛进行气相催化氧化制备丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和羧酸用的催化剂提出了种种方案。从由烯烃制备的不饱和醛原料的有效利用及反应工序合理化的观点考虑，这些催化剂往往要求高的不饱和醛转化率或作为目的物的不饱和羧酸的高选择率。这种场合，例如，使丙烯醛反应制备丙烯酸的生产规模，通常以 300 万吨/年的规模进行，故上述转化率或选择率即使是提高 0.1% 时，作为所得生成物的丙烯酸的量也以数百~数千吨的水平大幅地增加。因此，提高原料不饱和醛的转化率或不饱和羧酸的选择率等的催化剂性能，纵然提高的很少，但也极大地有利于资源的有效利用或工艺的合理化。

20 过去，为了提高这些反应的原料转化率或选择率等的催化剂性能提出了种种的方案。作为具有这些优异性能的复合氧化物催化剂，例如，专利文献成物的 1 提出了具有含 $\text{Mo}_{12}\text{Nb}_a\text{V}_b\text{Cu}_c\text{Si}_d\text{C}_e\text{X}_f\text{Y}_g\text{Z}_h\text{O}_i$ (式中，X 表示选自碱金属和 TI 中的至少 1 种元素，Y 表示选自 Mg、Ca、Sr、Ba 及 Zn 中的至少 1 种元素，Z 表示选自 W、Ce、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Nd、Sm、Ge 及 Ti 中的至少 1 种元素。a、b、c、d、e、f、g 及 h 表示各元素的原子比， $0 < a \leq 12$ 、 $0 < b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 8$ 、 $0 < d \leq 1000$ 、 $0 < e \leq 1000$ 、 $0 \leq f \leq 2$ 、 $0 \leq g \leq 5$ 、 $0 \leq h \leq 5$ ，i 是前述各成分中除去 Si 和 C 以外的各成分的氧化度所确定的数) 组成的催化剂。

然而，虽然这种复合氧化物催化剂显示出这种优异的性能，但仍期望
30 进一步提高原料不饱和醛的转化率或不饱和羧酸的选择率。

另外，专利文献 2 公开了一种用通式 $(\text{Mo})_a(\text{V})_b(\text{A})_c(\text{B})_d(\text{C})_e(\text{D})_f(\text{O})_i$ (式

中，A表示选自W及Nb中的至少1种元素，B表示选自Fe、Cu、Bi、Cr及S中的至少1种元素，C表示选自碱金属及碱土类金属中的至少1种元素。

- a=12 时，b=2~14、c=0~12、d=0~6、e=0~6、f=0~30)表示，且比表面积为0.50~15.0m²/g，细孔容积是0.10~0.90cc/g，分别具有0.1~1.0 μm、1.0~10 μm及10~100 μm的细孔所占的细孔容积均占总细孔容积的至少10%或10%以上的细孔分布的催化剂。另外，该专利文献2公开了具有这种细孔分布的成型催化剂，在采用离心流动涂覆法时比通常的成型具有优异的性能。

- 10 上述专利文献2虽然公开了通过控制催化剂具有的细孔分布来控制催化剂的特性，但使用这种催化剂所形成的性能仍不充分，期望进一步提高原料不饱和醛的转化率或不饱和羧酸的选择率。

专利文献1：特开2003~200055号公报

专利文献2：特开平5-70502号公报

15 发明内容

发明要解决的课题

本发明提供在利用含有分子态氧的气体使不饱和醛进行气相催化氧化制备不饱和羧酸时，可赋予原料不饱和醛的高转化率及不饱和羧酸的高选择率、且长时间显示稳定性能的复合氧化物催化剂及其制备方法。

20

解决课题用的手段

- 25 本发明者为了达到上述目的进行潜心研究的结果发现，虽然是具有与上述的专利文献1或专利文献2相同乃至相似组成的、且含有Mo、V、Nb、Cu、X、Si及C的复合氧化物催化剂，但作为该催化剂具有的细孔分布，却是通过选择与上述的专利文献2等所公开的细孔分布不同的新规定的范围，由此提高了催化剂性能，尤其是提高了作为目的物的不饱和羧酸的选择率。

- 30 此外，本发明中的催化剂组成，虽然与专利文献1的催化剂相同乃至类似，但严格地讲，本发明的催化剂在含有碳原子方面是与专利文献2的催化剂明显不同的催化剂。很明显本发明的催化剂细孔分布与专利文献2所公开的催化剂的细孔分布截然不同，而且可以认为这是基于催化剂组成不同的缘故。实际上，本发明的组成的催化剂的场合，如后述的比较例所

示,在具有本发明所规定的细孔分布的场合是具有优异性能的催化剂。

另外,本发明者发现制备具有本发明的上述特定的组成和细孔分布的催化剂时,作为催化剂所含有的 Si 及 C 的供给源化合物,使用粒径不同的 2 种或 2 种以上的碳化硅粉末时,容易控制所得催化剂的细孔径分布,可以良好地制备具有上述本发明特定细孔分布的催化剂。采用该方法的细孔径分布的控制,适用于催化剂成分为单质的催化剂,同时也适用于成型体催化剂的场合。另外,作为制备本发明成型体催化剂时的成型方法,即便不使用如专利文献 2 公开的离心流动涂覆法的特殊成型方法,由于可以使用挤出成型法或压片成型等通常的成型方法故有利于工业生产。

10 因此,本发明是以下述要旨为特征的发明

(1) 一种复合氧化物催化剂,该催化剂是在利用含有分子态氧的气体使不饱和醛进行气相催化氧化制备相应的不饱和脂肪酸时使用的复合氧化物催化剂,其特征在于,用下述式(1)表示的,且比表面积是 $0.5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$,细孔容积是 $0.1 \sim 0.9 \text{ cc/g}$,且具有细孔直径为 $0.1 \sim$ 未滿 $1 \mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 10% 或 10% 以上,细孔直径为 $1 \sim$ 未滿 $10 \mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 30% 或 30% 以上,细孔直径未滿 $0.1 \mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 20% 或 20% 以下,此外细孔直径为 $10 \mu\text{m}$ 或 $10 \mu\text{m}$ 以上的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 10% 或 10% 以下的细孔径分布。

20
$$\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Nb}_b\text{Cu}_c\text{X}_d\text{Si}_e\text{CrO}_g \quad (1)$$

(式中,各成分及变数有以下的意义。X 表示选自 W 及 Sb 中的至少一种元素。a、b、c、d、e、f 及 g 表示各元素的原子比、满足 $0 < a \leq 12$ 、 $0 < b \leq 12$ 、 $0 < c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 1000$ 、 $0 < f \leq 1000$ 、g 是由式(1)的前述各成分的氧化度确定的数)

25 (2) 上述(1)所述的复合氧化物催化剂,其中前述催化剂是圆柱状或环状的成型催化剂。

(3) 上述(1)或(2)所述的复合氧化物催化剂的制备方法,其中作为前述催化剂所含有的 Si 及 C 的供给源化合物,使用粒子径不同的 2 种或 2 种以上的碳化硅粉末,使该碳化硅粉末和催化剂所含的其他元素的供给源化合物在水性介质体系中一体化,将所得一体化物的水溶液或分散液进行干燥制成粉末,将该粉末进行焙烧。

- (4) 上述(3)所述的复合氧化物催化剂的制备方法, 其中前述粒径不同的 2 种或 2 种以上的碳化硅粉末是平均粒径 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以上的碳化硅粉末和平均粒径未滿 $5\mu\text{m}$ 的碳化硅粉末。
- (5) 上述(3)或(4)所述的复合氧化物催化剂的制备方法, 其中在对前述粉末进行焙烧前进行挤出或压片成型, 对成型物进行焙烧。
- 5 (6) 在上述(1)或(2)所述的复合氧化物催化剂存在下, 利用含有分子态氧的气体使丙烯醛进行气相催化氧化制备相应的丙烯酸的方法。
- (7) 在上述(3)~(5)中任何一项所述的制备方法制得的复合氧化物催化剂存在下, 利用含有分子态氧的气体使丙烯醛进行气相催化氧化制备相应的
- 10 丙烯酸的方法。

发明效果

- 根据本发明提供在利用含有分子态氧的气体使不饱和醛进行气相催化氧化制备不饱和羧酸时, 可赋予原料不饱和醛的高转化率及不饱和羧酸的高选择率, 且长时间显示稳定性能的复合氧化物催化剂。
- 15

- 另外, 由于采用本发明的制备方法可以容易地控制所得催化剂的细孔分布, 故可以良好地制备具有上述特定细孔径分布的催化剂。此外采用该方法的细孔径分布的控制, 也可以用于成型体催化剂的场合。另外, 作为本发明的成型体催化剂时的成型方法, 即便不使用如专利文献 2 公开的离心流动涂覆法的特殊成型方法, 但由于可以使用挤出成型或压片成型等的通常的成型方法, 故有利于工业生产。
- 20

实施发明的最佳方案

- 本发明制备的复合氧化物催化剂用前述的式(1)表示。前述式(1)中, X、a、b、c、d、e、f 及 g 分别如前所述。其中, 优选 $0.1 \leq a \leq 6$ 、 $0.1 \leq b \leq 6$ 、 $0.1 \leq c \leq 6$ 、 $0.01 \leq d \leq 6$ 、 $5 \leq e \leq 500$ 、 $5 \leq f \leq 500$ 。
- 25

- 具有本发明中上述组成的催化剂、作为比表面积为 $0.5 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $0.7 \sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 、而细孔容积为 $0.1 \sim 0.9\text{cc/g}$ 、优选 $0.15 \sim 0.5\text{cc/g}$ 。另外, 催化剂的细孔分布是, 细孔直径 $0.1 \sim$ 未滿 $1\mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积为总细孔容积中的 10% 或 10% 以上, 优选 15~40%, 细孔直径 $1 \sim$ 未滿 $10\mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 30% 或 30% 以上, 优选 45~80%,
- 30

细孔直径未滿 $0.1\mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 20% 或 20% 以下, 优选是 15% 或 15% 以下, 此外细孔直径 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以上的细孔所占的细孔容积是总细孔容积的 10% 或 10% 以下, 优选是 5% 或 5% 以下。即使是催化剂组成相同, 但没有这种细孔分布时, 则如后述的比较例一样

5 催化剂性能降低。细孔分布, 其中细孔直径 $0.1\sim$ 未滿 $1\mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积和细孔直径 $1\sim$ 未滿 $10\mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积之和是总细孔容积的 60% 或 60% 以上, 优选 80% 或 80% 以上时, 可得到更好的性能。

此外, 本发明中所说的比表面积, 是采用氮吸附的 BET 法测定的每单位重量催化剂的表面积, 而, 细孔直径及细孔容积是使用汞压入法的孔率计测定求得的每单位重量催化剂的细孔直径、细孔容积。

10

本发明的复合氧化物催化剂, 通过使作为构成式 (1) 所示催化剂组成成分的 Mo、V、Nb、Cu、X、Si 及 C 的供给源化合物在水性介质体系中一体化, 将得到的一体化物的水溶液或分散液进行干燥制成粉末, 对该粉末进行焙烧制备。这里所说的一体化是指最好在包括水溶液或水分散液的水性体系

15 中将含有各成分元素的供给源化合物进行混合, 根据需要通过进行熟化处理变成均匀地含有各元素。

即, (1) 将上述的各供给源化合物一步进行混合的方法, (2) 将上述的各供给源化合物一步混合, 再进行熟化处理的方法, (3) 把上述的各供给源化合物分步进行混合的方法, (4) 反复将上述的各供给源化合物分步进行混合

20 混合·熟化处理的方法, 或将 (1)~(4) 组合的方法, 均包含本发明中所说的各成分元素的供给源化合物在水性体系内的一体化。

这里, 前述的“熟化”如化学大辞(共立出版)所述, 是指“将工业原料或半成品在一定时间、一定温度等的特定条件下进行处理, 获得、提高所必须的物理性能、化学性能或实现特定反应的进行等的操作”。再者, 上

25 述的一定时间是指本发明优选的 1 分钟~24 小时的范围, 上述的一定温度优选是室温~ 200°C 的范围。

上述的一体化中不仅含各元素的供给源化合物, 而且也含有三氧化二铝、二氧化硅、耐火性氧化物等的载体材料作为这种一体化的对象。

催化剂成分的供给源化合物, 除碳化硅化合物外, 也可以是经焙烧变成氧化物的化合物。作为催化剂构成元素化合物的原料, 可列举钼化合物、

30 铌化合物、钒化合物、铜化合物。作为化合物的具体例, 可列举催化剂构

成元素的卤化物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、氧化物、羧酸盐、羧酸铵盐、卤化铵盐、氢酸盐、乙酰丙酮化物(アセチルアセトナート)、醇盐等作为其例子。

另外,作为硅及碳的供给源化合物的具体例,可列举绿色碳化硅、黑色碳化硅等,碳化硅优选微粉末的碳化硅。作为硅供给源,可列举胶体二氧化硅、粉末或粒状二氧化硅等,作为铝供给源可列举氧化铝等。这些催化剂构成元素的化合物可以单独地使用,也可以将2种或2种以上混合使用。

本发明中如上所述,作为Si及C的供给源化合物,使用粒径不同的至少2种的碳化硅(SiC)粉末时,由于可控制最终制得的催化剂的细孔径分布,所以是优选的。一般使用粒径小的碳化硅粉末的场合,可得到细孔直径小的细孔容积所占的比例大的催化剂,而使用粒径大的碳化硅粉末的场合,可得到细孔直径大的细孔容积所占的比例大的催化剂。本发明已证明通过将平均粒径 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以上的碳化硅粉末与平均粒径未滿 $5\mu\text{m}$ 的碳化硅粉末进行混合,则容易得到具有上述细孔径分布的催化剂。两者的平均粒径之差优选 $3\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 以上,最优选 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以上。另外,平均粒径 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以上的碳化硅粉末与平均粒径未滿 $5\mu\text{m}$ 的碳化硅粉末的使用比率,前者/后者(重量比)优选20~95/80~5,最优选70~95/30~5。

若顺序地说明本发明的催化剂制备工序时,则首先制备上述的催化剂成分供给源化合物的水溶液或水分散液。以下只要没有特殊说明则把这些的水溶液或水分散液称作浆状液。

浆状液可以通过将催化剂各成分的供给源化合物与水均匀地混合而制得。浆状液中的各构成成分的化合物的使用比例,可以使各催化剂成分的原子比成为上述的组成范围这样地使用。

浆状液中水的使用量,只要是可以将各成分的供给源化合物的总量完全地溶解或均匀地混合的量则没有特殊限制,可以根据下述的热处理方法或温度等适当地决定。通常,相对于各成分的供给源化合物的合计重量100重量份是100~2000重量份。水的量是未滿上述设定量的少量时,不能将各成分的供给源化合物完全溶解,或有时不能均匀地混合。而水的量若超过上述设定量是多量时,则产生热处理时的能量费用增大的问题。通过在浆状液制备过程中的混合或搅拌,进行上述催化剂成分的一体化,而为了

进一步促进一体化, 优选在室温~200℃, 最优选在 70℃~100℃, 优选进行 1 分钟~24 小时, 最优选进行 30 分钟~6 小时熟化处理。

- 然后, 优选将上述工序制得的浆状液进行干燥。干燥方法只要是可以完全干燥浆状液, 且得到粉末的方法则没有特殊限制, 例如, 作为优选的方法可列举滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥等。

由于喷雾干燥能在短时间内由浆状液状态干燥成为均质的粉末状态, 故是本发明优选使用的方法。

- 干燥温度依浆状液的浓度或输送液的速度等不同, 但在干燥机出口的温度通常是 90~200℃, 优选是 130℃~170℃。另外, 优选干燥使干燥粉末的粒径为 10~200 μm。

- 通过本发明的制备方法得到的复合氧化物催化剂也可以将前述热处理后的粉末成型而制得。成型方法没有特殊限制, 优选将热处理粉末与粘结剂等成型助剂混合而进行成型。作为优选的粘结剂, 在将热处理的粉末进行压片成型时可列举二氧化硅、石墨及结晶性纤维素等, 而在进行挤出成型时可列举二氧化硅凝胶、硅藻土、氧化铝粉末等。粘结剂相对于热处理粉末 100 重量份优选使用大约 1~50 重量份左右。

- 另外, 如果根据需要使用陶瓷纤维、晶须等的无机纤维作为提高强度材料, 则可以提高催化剂的机械强度。但钛酸钾晶须或碱性碳酸镁晶须这类与催化剂成分进行反应的纤维不好。作为提高强度材料最优选陶瓷纤维。这些纤维的使用量相对于热处理粉末 100 重量份通常是 1~30 重量份。前述成型助剂及提高强度材料通常可与热处理粉末混合使用。

- 与成型助剂、提高强度材料等混合的粉末, 可以采用 (A) 压片成型, (B) 挤出成型, (C) 在球状等的载体上被覆负载成型等适当的成型方法而成型。作为成型体的形状, 可以选择粒状、球状、圆柱状、环状等适宜的形状, 其中, 压片成型的场合优选粒状或环状, 挤出成型的场合优选球状或环状。

然后, 将成型的成型品进行焙烧可制得复合氧化物催化剂。焙烧温度通常可采用 250~600℃, 优选 300~420℃, 焙烧时间是 1~50 小时。焙烧可在惰性气体或分子态氧存在下的环境气氛中进行。焙烧温度太低时钼元素的热扩散不充分, 太高时钼元素有可能因升华而损失。

- 使用按照本发明制备的催化剂, 利用含有分子态氧的气体使不饱和醛进行氧化, 制备相应的不饱和羧酸的方法, 可以采用原有的方法进行。例

如, 作为反应器, 使用固定床管型反应器进行。该场合, 反应通过反应器即可以是单程流通法也可以是循环法, 这种反应可在一般使用的条件下实施。

- 例如, 把含丙烯醛 1~15 体积%、分子态氧 0.5~25 体积%、水蒸汽 0~40 体积%、氮、二氧化碳等惰性气体 20~80 体积% 等的混合气, 在 250~450℃、0.1~1MPa 的加压下, 采用空间速度 (SV) 300~5000 小时⁻¹, 通入到在内径优选 15~50mm 的各反应管的各反应带上填充的催化剂层上。本发明为了进一步提高生产效率, 即使是在高负荷反应条件下, 例如更高的原料气体浓度或高空间速度条件下也可以进行运转。因此, 使用本发明制备的催化剂可以高选择率及高收率地制备丙烯酸。

10 实施例

以下, 列举实施例及比较例更具体地说明本发明, 当然本发明不应解释为只限于这些实施例。

再者, 丙烯醛转化率、丙烯酸选择率、丙烯酸收率用下式定义。

- 丙烯醛转化率 (摩尔%) = $100 \times (\text{反应的丙烯醛摩尔数}) / (\text{供给的丙烯醛摩尔数})$

丙烯酸选择率 (摩尔%) = $100 \times (\text{生成的丙烯酸摩尔数}) / (\text{转化的丙烯醛摩尔数})$

丙烯酸收率 (摩尔%) = $100 \times (\text{生成的丙烯酸摩尔数}) / (\text{供给的丙烯醛摩尔数})$

20 实施例 1

如下地制备除氧以外的构成成分的组成式是 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.4}\text{Nb}_1\text{Cu}_7\text{Si}_{200}\text{C}_{200}$ 的复合金属氧化物催化剂。

- 首先, 把纯水 1446 ml 加热到 80℃, 边搅拌边顺序地溶解仲钨酸铵 207g, 偏钒酸铵 27.5g。然后加入纯水 204ml 中溶解有硫酸铜 48.6g 的硫酸铜水溶液, 再加入氢氧化铌 19.3g 进行搅拌, 制得浆状液。

向该浆状液中加入平均粒径 7 μm 的碳化硅粉末 626g 及平均粒径 1 μm 的碳化硅粉末 156g 充分地进行搅拌混合。把该浆状液加热到 130℃ 进行干燥。然后向其中添加 1.5 重量% 的石墨进行混合, 使用小型压片成型机进行成型, 把用焙烧炉在氮气流中 380℃ 焙烧 3 小时的成型物作为催化剂。

- 为了评价得到的催化剂, 把粉碎成 20~28 目整粒的催化剂 0.3g, 填充到内径 4mm 的 U 字型反应管中, 把该反应管放入加热的硝石浴中, 通入下

述的组成气体(丙烯醛: 5 体积%, 氧: 8 体积%、水蒸汽 15 体积%、氮气: 72 体积%)、在 SV(空间速度: 每单位时间的原料气的流量/填充的催化剂的表观体积) 14900 小时⁻¹ 条件下进行反应。

- 再者, 硝石浴是指把反应管放入含碱金属的硝酸盐构成的热介质中进行反应的盐浴, 该热介质在 200℃ 或 200℃ 以上熔融, 甚至可在 400℃ 使用, 由于除热效率好, 故是适用于放热量大的氧化反应的反应浴。

把对于上述制得的有关复合氧化物催化剂的比表面积、细孔容积、细孔容积的比例等的物性测定结果, 及使用所得复合氧化物催化剂实施丙烯醛氧化反应的结果示于表 1 及表 2。

10 实施例 2

如下地制备除氧以外的构成成分的组成式是 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.4}\text{Nb}_1\text{W}_{0.5}\text{Cu}_2\text{Sb}_1\text{Si}_{200}\text{C}_{200}$ 的复合氧化物催化剂。

- 首先, 把纯水 1446ml 加热到 80℃, 边搅拌边顺序地溶解仲钨酸铵 201g, 偏钒酸铵 26.7g, 偏钨酸铵 21.9g。然后向其中加入三氧化铋 13.8g, 再加入纯水 204ml 中溶解有硫酸铜 47.3g 的硫酸铜水溶液, 加入氢氧化铈 18.7g, 搅拌, 制得浆状液。

- 向该浆状液中加入平均粒径 7 μm 的碳化硅粉末 626g 及平均粒径 1 μm 的碳化硅粉末 156g, 充分地进行搅拌混合。将该浆状液加热到 130℃ 进行干燥。然后向其中添加 1.5 重量% 的石墨进行混合, 使用小型压片成型机进行成型, 把将其用焙烧炉在氮气流中 380℃ 焙烧 3 小时的成型物作为催化剂。在与实施例 1 完全同样的条件下评价所得催化剂的反应性。

把制得的复合氧化物催化剂的比表面积等的物性测定结果, 及使用所得复合氧化物催化剂实施丙烯醛氧化反应的结果示于表 1 及表 2。

比较例 1

- 25 如下地制备除氧以外的构成成分的组成式是 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.4}\text{Nb}_1\text{Cu}_2\text{Si}_{200}\text{C}_{200}$ 的复合金属氧化物催化剂。

首先, 把纯水 1446ml 加热到 80℃, 边搅拌边顺序地溶解仲钨酸铵 207g, 偏钒酸铵 27.5g, 然后向其中加入纯水 204ml 中溶解有硫酸铜 48.6g 的硫酸铜水溶液, 再加入氢氧化铈 19.3g 进行搅拌, 制得浆状液。

- 30 向该浆状液中加入平均粒径 7 μm 的碳化硅粉末 782g 充分地进行搅拌混合。把该浆状液加热到 130℃ 进行干燥。然后向其中添加 1.5 重量% 的石

墨进行混合,使用小型压片成型机进行成型,把将其使用焙烧炉在氮气流中 380℃焙烧 3 小时的成型物作为催化剂。在与实施例完全同样的条件下评价所得催化剂的反应性。

把制得的复合氧化物催化剂的比表面积等的物性测定结果,及使用所得复合氧化剂催化剂实施丙烯醛氧化反应的结果示于表 1 及表 2。

比较例 2

如下地制备除氧以外的构成成分的组成式是 $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{Nb}_1\text{Cu}_2\text{Si}_{200}\text{C}_{200}$ 的复合金属氧化物催化剂。

首先,把纯水 1446ml 加热到 80℃,边搅拌边顺序地溶解仲钨酸铵 207g,偏钒酸铵 27.5g,然后向其中加入纯水 204ml 中溶解有硫酸铜 48.6g 的硫酸铜水溶液,再加入氢氧化铈 19.3g 进行搅拌,制得浆状液。

向该浆状液中加入平均粒径 $1\mu\text{m}$ 的碳化硅粉末 782g 充分地进行搅拌混合。把该浆状液加热到 130℃进行干燥。然后向其中添加 1.5 重量%的石墨进行混合,使用小型压片成型机进行成型,把将其用焙烧炉在氮气流中 380℃焙烧 3 小时的成型物作为催化剂。在与实施例完全同样的条件下评价所得催化剂的反应性。

把制得的复合氧化物催化剂的比表面积等的物性测定结果,及使用所得复合氧化物催化剂实施丙烯醛氧化反应的结果示于表 1 及表 2。

再者,表 1 中所谓细孔容积的比例,是指存在 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔或存在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的细孔所占的细孔容积在总细孔容积中的比例。

[表 1]

| | 比表面积 (m^2/g) | 细孔容积 (ml/g) | 细孔容积的比例 (%) | | | | 反应温度 ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--|---|---|-----------------------------|
| | | | 未 满 $0.1\mu\text{m}$ | $0.1\mu\text{m}\sim$ 未 满 $1\mu\text{m}$ | $1\mu\text{m}\sim$ 未 满 $10\mu\text{m}$ | $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以上 | |
| 实施例 1 | 2.31 | 0.307 | 10.2 | 21.5 | 68.3 | 0 | 284 |
| 实施例 2 | 2.37 | 0.312 | 10.5 | 23.4 | 66.1 | 0 | 284 |
| 比较例 1 | 2.03 | 0.297 | 10.5 | 4.4 | 85.1 | 0 | 286 |
| 比较例 2 | 3.55 | 0.376 | 9.7 | 64.4 | 25.9 | 0 | 306 |

[表 2]

| | 丙烯醛转化率 (%) | 丙烯酸选择率 (%) | 丙烯酸收率 (%) |
|-------|------------|------------|-----------|
| 实施例 1 | 99.0 | 97.3 | 96.3 |
| 实施例 2 | 99.0 | 97.5 | 96.5 |
| 比较例 1 | 99.0 | 97.2 | 96.2 |
| 比较例 2 | 99.0 | 95.7 | 94.7 |

- 比较例 1 制得的催化剂 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 的细孔容积太小，比较例 2 制得的
- 5 催化剂 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的细孔容积太少，催化剂的活性、选择率均比实施例 1, 2 的结果低。

产业上利用的可能性

- 本发明的催化剂在以不饱和醛为原料制备不饱和羧酸的工艺中使用，
- 10 但优选在丙烯醛氧化制备丙烯酸的工艺中使用。即，通常由烯烃制备不饱和和羧时，酸分成由烯烃氧化制备不饱和醛，然后该不饱和醛氧化制备不饱和和羧酸的二段工序的场合，本发明的催化剂用于作为后段的不饱和醛氧化制备不饱和羧酸。

- 使用本发明的催化剂制备的丙烯酸等的不饱和羧酸，在作为各种化学
- 15 品的原料，通用树脂的单体，吸水性树脂等的功能性树脂的单体、凝聚剂、增粘剂等广泛的用途中使用。